

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 780 283**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②① N° d'enregistrement national : **98 08327**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/48

①⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 30.06.98.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 31.12.99 Bulletin 99/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *LABORATOIRES DE BIOLOGIE  
VEGETALE YVES ROCHER Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : HOLTZINGER GERARD, MIELCAREK  
CHRISTINE et PENSE ANNE MARIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE AQUEUSE SANS CONSERVATEUR CONTENANT UN COMPOSE DIOL EN C3-  
C4 EN ASSOCIATION AVEC UN AGENT SEQUESTANT.

⑤⑦ Cette invention concerne une composition cosméti-  
que aqueuse sans conservateur contenant:  
- de 0,5 à 15 % en poids d'un agent hydratant choisi par-  
mi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, et  
- de 0,01 à 0,5 % en poids d'un agent séquestrant.

**FR 2 780 283 - A1**



La présente invention concerne une composition cosmétique aqueuse sans conservateur contenant un composé diol en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> en association avec un agent séquestrant.

5 Classiquement, les compositions cosmétiques sont préservées des contaminations microbiologiques dues aux développements de microorganismes introduits dans les compositions cosmétiques, soit au cours de leur fabrication, soit au cours de leur utilisation, par des matières premières qualifiées de "conservateurs" et qui font partie d'une liste positive (annexe IV de la Directive  
10 Européenne 76/768/CEE modifiée d'août 1997).

Cependant, si ces conservateurs permettent de résoudre les problèmes de contamination, ils sont également à l'origine d'autres problèmes. Ils sont en particulier susceptibles de provoquer des allergies, et d'être responsables d'irritations de la peau et des yeux.

15 Pour pallier aux inconvénients de ces conservateurs, ainsi que pour répondre à la demande des consommateurs pour des produits "naturels", des compositions cosmétiques dites "sans conservateur" ont été développées (J.J. Kabara et D.S. Orth, Preservative-free and self-preserving Cosmetics and Drugs, Marcel Dekker, 1997).

20 Dans le cas des compositions cosmétiques aqueuses, lesdites compositions cosmétiques "sans conservateur" présentent en fait un système d'auto-conservation grâce aux propriétés physico-chimiques de la formulation envisagée. Ainsi, une activité de l'eau ( $a_w$ ) basse, un pH acide ou basique, ou des agents connus pour leurs propriétés antimicrobiennes, tels que des alcools,  
25 des tensioactifs, ou des composés d'ammonium quaternaire, préviennent ou empêchent le développement de microorganismes dans lesdites compositions cosmétiques.

Dans l'ensemble de la description ci-après, on entend par l'expression "composition cosmétique sans conservateur" une composition  
30 cosmétique ne contenant aucune des matières premières de la liste de l'annexe IV de la Directive Européenne 76/768/CEE modifiée d'août 1997.

Les auteurs de la présente invention ont découvert que l'association d'un agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et d'un agent séquestrant

permet d'empêcher le développement de microorganismes dans les compositions cosmétiques aqueuses sans conservateur.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation d'une association d'un agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et d'un agent séquestrant en quantité efficace, dans une composition cosmétique aqueuse sans conservateur, pour empêcher le développement des microorganismes dans ladite composition cosmétique.

Plus particulièrement, ledit agent hydratant peut être utilisé à une teneur de 0,5 à 15 % en poids de la composition cosmétique et ledit agent séquestrant peut être utilisé à une teneur de 0,01 à 0,5 % en poids de la composition cosmétique.

La présente invention a plus particulièrement pour objet une composition cosmétique aqueuse sans conservateur contenant :

- de 0,5 à 15 % en poids d'un agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> seuls ou en mélange, et

- de 0,01 à 0,5 % en poids d'un agent séquestrant.

La teneur en ledit agent hydratant dans la composition cosmétique selon la présente invention peut être de préférence comprise entre 0,5 et 5 %, de préférence encore entre 3 et 4,5 %.

Ledit agent hydratant peut être notamment le propylèneglycol, le butylèneglycol ou le 2-méthyl 1,3-propanediol (commercialisé sous le nom de MP Diol® Glycol par Arco Chemical Compagny).

Ledit agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, peut être utilisé seul ou en mélange. De manière préférentielle, ledit agent hydratant est le 2-méthyl 1,3-propanediol, utilisé seul ou en mélange avec d'autres diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, tels que notamment le propylèneglycol.

La teneur en ledit agent séquestrant peut être de préférence comprise entre 0,1 et 0,4 % en poids.

Ledit agent séquestrant peut être notamment un sel d'EDTA, de préférence de l'EDTA tétrasodique.

Ladite composition cosmétique selon l'invention peut également contenir un agent émulsionnant.

La teneur en ledit agent émulsionnant peut être notamment comprise entre 0,1 et 5%, de préférence entre 0,3 et 1%.

5 Ledit agent émulsionnant peut être notamment un dérivé d'acide gras contenant de 6 à 14 atomes de carbone.

Par « dérivé d'acide gras », on entend notamment les esters d'acide gras, tels que le monolaurate de glycérol, les sels de métaux alcalins, tels que le laurate de sodium, ou les sels d'amines. De manière préférentielle, ledit dérivé  
10 d'acide gras choisi est le laurate de sodium.

Une composition cosmétique préférée selon l'invention est une émulsion contenant du 2-méthyl 1,3-propanediol, de l'EDTA tetrasodique et du laurate de sodium.

15 De manière préférentielle, la teneur en EDTA tetrasodique est de 0,1%, et le 2-méthyl 1,3-propanediol et le laurate de sodium sont utilisés dans un rapport 2-méthyl 1,3-propanediol/laurate de sodium de 0,9/0,1.

Une autre composition cosmétique préférée selon l'invention est une émulsion contenant du 2-méthyl 1,3-propanediol, de l'EDTA tetrasodique et  
20 du monolaurate de glycérol. De manière préférentielle, la teneur en EDTA tetrasodique est de 0,1%, et le 2-méthyl 1,3-propanediol et le monolaurate de glycérol sont utilisés dans un rapport 2-méthyl 1,3-propanediol/monolaurate de glycérol de 0,9/0,1.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

**Exemple 1 :** Efficacité d'une composition cosmétique contenant du 2-méthyl 1,3-propanediol en association avec de l'EDTA tétrasodique pour prévenir les contaminations microbiologiques.

5

#### A. Test préliminaire :

a) Préparation de la formulation testée :

Pour pouvoir analyser l'efficacité du 2-méthyl 1,3-propanediol pour prévenir le développement de microorganismes au sein d'une composition cosmétique contenant de l'EDTA tétrasodique, les auteurs de la présente invention ont utilisé une formule de lait corporel telle que décrite dans le tableau I.

10

Tableau I :

PHASE	MATIERE PREMIERE	QUANTITE
A	Triéthanolamine	4 g
	Na <sub>4</sub> EDTA	0,125 g
	Propylèneglycol	25 g
	Allantoïne	0,5 g
	Eau déminéralisée	215,825 g
B	Alcool de lanoline	1,5 g
	Vaseline	8,5 g
	Stéarate de glycérol	0,750 g
	Acide stéarique	17,5 g
	Alcool cétylique	0,5 g
	Huile minérale 35 (Marcol® 82, Esso Chimie)	34 g
C	Cyclométhicone	10 g
D	Eau	150 g
E	Carbopol® 981 (BF Goodrich)	0,5 g
	Huile minérale 35 (Marcol® 82, Esso Chimie)	2 g
	Eau déminéralisée	24,5 g
G	Triéthanolamine	0,6 g
	Eau déminéralisée	0,7 g

15

Les conditions opératoires pour la fabrication de ce lait corporel sont les suivantes :

- Préparer le gel de la phase E :

Bien disperser le Carbopol® 981 dans l'huile minérale 35 ;

Agiter l'eau froide (pH : 5) vivement mais sans vortex ;  
Introduire la dispersion huileuse de polymère.

- *Préparer l'émulsion :*

Dans le mélangeur, introduire les composants A, chauffer à 80°C-  
5 85°C en agitant par une turbine (RAYNERY) (1000 tours/minute), avec une  
plaque chauffante thermostat 5.

Introduire successivement les composants de la phase B. Maintenir  
l'émulsion à une température de 80°C pendant 30 minutes, à une vitesse de  
1000 tours.

10 Ajouter le silicone à 1 700 tours/minute.

Introduire l'eau froide à 1 000 tours/minute.

A environ 60°C, ajouter le gel, agiter avec une turbine vers 2 000  
tours/minute pendant 10 minutes.

Puis, passer sur agitation à pale (HEIDOLPH) à 1 000 tours/minute  
15 à 35°C. Rajouter la phase G. Arrêter à 30°C.

Le pH est mesuré à température ambiante et si nécessaire le milieu  
est acidifié au moyen d'acide chlorhydrique.

A cette formulation sont ajoutés 7 % de 2-méthyl 1,3-propanediol.

20

b) Résultats :

L'influence du 2-méthyl 1,3-propanediol a été étudiée vis-à-vis  
d'une contamination par *Aspergillus niger*. La différence en log UFC/ml entre J0  
25 et J14 (UFC : Unité formatrice de colonie ) est de -2,9 pour une concentration en  
2-méthyl 1,3-propanediol de 7%.

**B. Etude de l'efficacité d'une composition contenant du 2-  
30 méthyl 1,3-propanediol et de l'EDTA en association avec des agents  
supplémentaires:**

a) Préparation de la formulation testée :

Pour pouvoir analyser l'efficacité du 2-méthyl 1,3-propanediol en  
association avec des agents supplémentaires pour prévenir le développement de

microorganismes au sein d'une composition cosmétique, les auteurs de la présente invention ont utilisés une formule de lait corporel telle que décrite dans le tableau II.

5 Tableau II :

Matière première	Quantité (en %)	Phase
Alcool gras éthoxylé (Arlatone 985)	4	A
Ester stéarylique de polyoxyéthylène 21 (Brij 721)	2	A
Heptaméthylnonane (Arlamol HD)	10	A
Sorbeth 30 (Atlas G2330)	3	B
Eau	qsp	B
Mélange conservateur	voir tableau III	C

10 Les conditions opératoires pour la fabrication de ce lait corporel sont les suivantes :

Les deux phases A et B sont chauffées à 75°C et mélangées à la turbine (1 200 tours/minute) pendant 20 minutes à une température supérieure à 60°C.

15 A 60°C, la phase C est additionnée à l'émulsion. La vitesse d'agitation de 1 200 tours/minute est maintenue encore 5 minutes.

Puis l'émulsion est transférée vers un mélangeur à pale (500 tours/minute) jusqu'au refroidissement.

20 Le système est agité jusqu'à refroidissement au moyen d'une pale 4 hélices à 500 tours/minute.

Les mélanges conservateurs ont pour formule (tableau III).



Tableau III :

Référence de la formule	MPDiol® glycol %	EDTA (Na <sub>4</sub> ) %	Propylène glycol %	Monolaurate de glycerol %	Laurate de sodium %
34	4,5	0,1	0	0,5	0
35	4,5	0,1	0	0	0,5
38	2,50	0,1	2,50	0	0
62	2,50	0	2,50	0	0
63	4,50	0	0	0,5	0

5

## b) Résultats :

Les résultats sont reportés dans le tableau IV ci-dessous.



Tableau IV :

Référence de la formule		<i>E. coli</i> (log UFC/ml)	<i>S. aureus</i> (log UFC/ml)	<i>P. aeruginosa</i> (log UFC/ml)	<i>C. albicans</i> (log UFC/ml)	<i>A. niger</i> (log UFC/ml)
34	J0	5,1	4,8	5,1	4,1	4,0
	J1 (24h)	4,7	<3	<3	2,3	4,0
	J7	<1	<1	<1	<2	<2
	J14	<1	<1	<1	<1	<1
	J28	<1	<1	<1	<1	<1
35	J0	5,1	4,8	5,1	4,1	4,0
	J1 (24h)	<3	<3	<3	<2	3,6
	J7	<1	<1	<1	<1	<1
	J14	<1	<1	<1	<1	<1
	J28	<1	<1	<1	<1	<1
38	J0	5,1	4,8	5,1	4,1	4,0
	J1 (24h)	5,1	<3	<3	3,9	4,1
	J7	<1	<1	<1	<2	<2
	J14	<1	<1	<1	<1	<1
	J28	<1	<1	<1	<1	<1
62	J0	5,1	5,1	5,7	4,3	4,0
	J1 (24h)	4,9	3,0	4,1	4,7	3,5
	J7	2,9	<1	<1	>4,5	3,3
	J14	<1	<1	<1	5,0	3,0
	J28	<1	<1	<1	5,0	2,0
63	J0	5,2	5,1	5,7	4,1	3,8
	J1 (24h)	4,8	2,0	3,6	4,5	3,5
	J7	<1	<1	<1	>4,5	4,1
	J14	<1	<1	>3,5	5,9	4,3
	J28	<1	<1	>3,5	5,7	2,0

L'analyse des résultats montre que les échantillons 34, 35, et 38 contenant du 2-méthyl 1,3-propanediol (MPDiol® glycol) et de l'EDTA répondent aux normes de la Pharmacopée Française pour l'ensemble des germes testés.

En revanche les échantillons 62 et 63 ne contenant pas d'EDTA mais contenant du MPDiol® glycol ne répondent pas aux normes de la Pharmacopée Française.

## **REVENDICATIONS**

1. Composition cosmétique aqueuse sans conservateur contenant :

- de 0,5 à 15 % en poids d'un agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> seuls ou en mélange, et
- de 0,01 à 0,5 % en poids d'un agent séquestrant.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1 contenant de 0,5 à 5 %, de préférence de 3 à 4,5 %, en poids dudit agent hydratant.

3. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit agent hydratant est le 2-méthyl 1,3-propanediol, seul ou en mélange avec un autre diol en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant de 0,1 à 0,4 % en poids dudit agent séquestrant.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit agent séquestrant est un sel d'EDTA, de préférence de l'EDTA tetrasodique.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant en outre un agent émulsionnant.

7. Composition cosmétique selon la revendication 6 contenant de 0,1 à 5 % en poids, de préférence de 0,3 à 1 % en poids dudit agent émulsionnant.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 dans laquelle ledit agent émulsionnant est un dérivé d'acide gras contenant de 6 à 14 atomes de carbone.

9. Composition cosmétique selon la revendication 8 dans laquelle ledit dérivé d'acide gras est le laurate de sodium.

10. Utilisation d'une association d'un agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et d'un agent séquestrant en quantité efficace, dans une composition cosmétique aqueuse sans conservateur, pour empêcher le développement des microorganismes dans ladite composition cosmétique.

11. Utilisation selon la revendication 10, ladite composition cosmétique aqueuse sans conservateur contenant :

- de 0,5 à 15 % en poids d'un agent hydratant choisi parmi les diols en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> seuls ou en mélange, et
- de 0,01 à 0,5 % en poids d'un agent séquestrant.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2780283

2780283

98 08327

FA 558262

Documents considérés comme pertinents			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	Domaines techniques recherchés (INT CL <sup>6</sup> )
X	W.G. GUTHRIE : « A novel adaptation of a naturally occurring Antimicrobial system for cosmetic protection » SEIFEN, OLE, FETTE, WACHSE., Vol. 118, no. 9, 1992, pages 556-562, XP000275392 AUGSBURG DE * tableau 6 *	1,5	A 61K
X	EP 0 409 302 A (BLENDAX) 23 janvier 1991 * exemples 7,8 *	1,5	
A	WO 98 13015 A (GILLETTE) 2 avril 1998 * revendications 1,4,7 *	1,3,5	
A	US 5 716 604 A (C.M. COE ET AL) 10 février 1998 * revendications 1,7 *	1,3,5	
A	WO 98 01110 A (CALGON VESTAL) 15 janvier 1998 * revendications 1,2,4 *	1,5	
A	G. WHALLEY : «Preservative properties od EDTA » MANUFACTURING CHEMIST. (INCL. MANUFACTURING PERFUMER), Vol. 62, no. 9, 1991, pages 22-23, XP000236560 LONDON GB * le document en entier *	1,5	
E	WO 99 00103 A (UNILEVER) 7 janvier 1999 * revendication 1 ; exemple 5 ; tableau I	1,3,5	
Date : 4 juin 1999		Examineur : Voyiazoglou, D	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

